

GFAAS ile bizmut tayininde girişim mekanizmalarının incelenmesi

Nilgün TOKMAN*, Süleyman AKMAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde (GFAAS) tayin elementinin ortamda bulunan matriks bileşenleri ile gaz ve/veya yoğun fazda etkileşmesi sonucu ortaya çıkan çeşitli girişim mekanizmalarının aydınlatılması genellikle çok zor ve yoruma açıktır. Bunun en önemli nedeni farklı girişimlerin genellikle benzer etkilere neden olması ve bunların birbirlerinden ayıramamasıdır. Özellikle aynı anda birden fazla mekanizmanın oluşumu bu durumu daha da karmaşık hale getirmektedir. Bu mekanizmalar matriks ve tayin maddesinin cinsine, konsantrasyonuna ve grafit fırın programına bağlıdır. Bu çalışmada kullanılan ve özel olarak imal ettirilen çift oyuklu platformun iki ayrı oyukuna tayin elementinin ve matriksin ayrı ayrı enjekte edilmesi sonucu bunların birbirleri ile yoğun fazda teması önlenmekte ve gözlenen girişimler sadece gaz fazı etkileşmeleri nedeniyle olmaktadır. Böylece çift oyuklu platform klasik tek oyuklu platformla teşhis edilemeyen gaz ve yoğun faz girişimlerinin birbirlerinden ayrılarak belirlenmesinde çok önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada bizmut elementinin GFAAS ile tayini sırasında nikel klorür (NiCl_2) tuzunun girişim etkisi araştırılmıştır. Uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak analatın matriks ile uçucu bir bileşik oluşturması, matriks gazları ile birlikte sürüklenmesi, matriks parçalanma ürünleri ile gaz fazında reaksiyona girmesi gibi mekanizmaların varlığı ispatlanmıştır. Ayrıca çift oyuklu platformun kullanılmasıyla analat ile matriks parçalanma ürünleri arasında gaz/yoğun faz reaksiyonlarının varlığı gösterilmiştir. Bizmut ile ilgili olarak gözlenen girişim mekanizmaları $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve kolloidal palladyum modifiyerleri kullanıldığında ortadan kalkmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Bizmut, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi, girişim etkisi, çift oyuklu platform.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nilgün TOKMAN. nilguntokman@yahoo.com; Tel: (212) 285 32 61

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programında tamamlanmış olan "Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresinde bizmut ve demir üzerine bazı inorganik tuzların girişim etkilerinin araştırılması" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 23.03.2007 tarihinde dergiye ulaşmış, 05.04.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Investigation of interference mechanisms on the determination of bismuth by GFAAS

Extended abstract

In the presence of matrix, interferences occurring in graphite furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAAS) causes errors. In graphite furnace, the interferences between analyte and matrix can be summarized as follows:

- (i) Formation of a volatile compound between analyte and matrix before the atomization step and its loss by vaporization in molecular form at the beginning of atomization step or during the pyrolysis step*
- (ii) Expulsion of analyte together with rapidly expanding matrix gases in the atomization step*
- (iii) Occlusion of analyte atoms in microcrystals of matrix in the condensed phase and their carrying out of the furnace without being atomized*
- (iv) Gas phase reaction between analyte and matrix decomposition products in the atomization step*
- (v) Formation of a thermally stable compound between analyte and matrix in the condensed phase*

The occurrence of those mechanisms depends on experimental conditions and the kind of analyte and matrix.

Although the most of the interferences have been reduced using STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) conditions, appropriate modifier and advanced techniques, it can be completely removed. Therefore, elucidation of interference mechanisms as well as the use of optimum experimental conditions is equally important.

In this study, the interference effects of nickel chloride (NiCl_2) on the determination of bismuth by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) was investigated. For this purpose, by using a specially designed dual cavity platform (DCP), the condensed phase and gas phase interferences can be distinguished due to being allowed the analyte and matrix to be volatilized from different cavities. Depending on applied pyrolysis temperature, the occurrence of interference mechanisms such as the formation of volatile compound between analyte and matrix, expulsion with matrix decomposition

products and gas phase reaction with matrix decomposition products were proved. In addition, the existence of gas/condensed phase reactions between analyte and matrix decomposition products was shown using a dual cavity platform. The effects of various experimental conditions such as pyrolysis temperature, pyrolysis time, atomization temperature, heating rate in the atomization step, matrix mass and atomization from wall or platform on sensitivity as well as atomization signals were investigated to explain the interference mechanisms.

If the pyrolysis temperature was lower than 400 °C and analyte and interferent were mixed in the same cavity of the DCP, a 30 % temperature-independent depressive effect was observed. If analyte and interferent were mixed, in a temperature range between 400 °C and 600 °C, integrated absorbances increased about 20 % and then slightly reduced with temperature up to 1200 °C and finally suddenly drop to baseline at 1300 °C whereas integrated absorbances for matrix-free Bi begin to drop above 500 °C dramatically and continuously, and become always lower than those in the presence of nickel chloride. If the analyte and interferent were separated, integrated absorbances for bismuth were reduced 10-15 % at 200 °C and remain almost the same up to 1000 °C and then drop to baseline at 1300 °C. Similar to the case for mixture of analyte and interferent, integrated absorbances were higher than those for matrix-free bismuth above 600 °C. The results show that the interference mechanism depends on the pyrolysis temperature. Different mechanisms become dominant under different experimental conditions. If the pyrolysis temperature is lower than 600 °C the interferences of NiCl_2 on bismuth in the atomization step is due to gas-phase reaction. On the other hand, at temperatures higher than 600 °C, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ should be very effectively converted to a non-interfering form of (possibly NiO), which may be further converted to Ni upon reduction by carbon. In addition, at elevated temperatures, anhydrous NiCl_2 should be removed from the furnace by volatilization. As a result, no reaction with Cl atoms in the gas-phase occurs in the atomization step as well as NiO or Ni does not cause any interference.

When colloidal palladium were used as a modifier, the integrated absorbances of bismuth increased and its determination in the presence of nickel chloride was free from interference. It is found that colloidal palladium modified both the analyte and the matrices.

Keywords: Bismuth, graphite furnace atomic absorption spectrometry, interference effects, dual cavity platform.

Giriş

İlk olarak 1970 yılında piyasaya çıkan Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinde (GFAAS) örnek matriksinden kaynaklanan girişim mekanizmaları ile ilgili olarak günümüze kadar çok sayıda çalışma yapılmıştır (Akman vd., 1991; Döner ve Akman, 1994; Mahmood ve Jackson, 1996; Slavin vd., 1984). Platformla yüksek ısıtma hızında atomlaşmanın gerçekleşmesi, atomlaşma basamağında gaz akışının durdurulması, pik yüksekliği yerine pik alanı değerlerinin alınması, matriks modifier kullanılması ve Zeeman zemin düzeltme sistemiyle girişimlerin çoğu azaltıldığı hatta yok edildiği halde yine de GFAAS'de bazı girişimler gözlenmektedir. GFAAS'de girişimleri oluşturan nedenleri ortadan kaldırmak ve böylece doğru analiz yapabilmek için girişim mekanizmalarının incelenmesi oldukça önemlidir. Uygun deneysel ve aletsel koşullar ancak bu sayede belirlenebilir. Bu nedenle girişim mekanizmaları ile ilgili çalışmalar önemini korumaya devam etmektedir.

Klorürler, en sık rastlanan ve tayini en çok etkileyen matriks türleri olduğundan literatürlerdeki çalışmaların çoğunda özellikle bu tuzların oluşturduğu girişim mekanizmalarına yer verilmiştir (Byrne vd., 1993).

Bizim çalışmamızda, literatürde ayrıntılı olarak incelenmemiş olan bizmut elementinin GFAAS'de tayininde nikel klorür tuzunun yapmış olduğu girişim etkisi incelenerek nikel klorür varlığında bizmut tayini için uygun deneysel koşullar ve aletsel parametreler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla nikel klorür varlığında GFAAS'de bizmut tayini sırasında çeşitli aletsel parametreler (piroliz sıcaklığı, piroliz süresi, atomlaşma sıcaklığı, atomlaşma basamağındaki ısıtma hızı ve süresi) değiştirilerek çift oyuklu platformlar kullanılarak çalışmalar yapılmıştır.

Deneyel kısım

Bütün deneysel çalışmalarda Perkin-Elmer Model Zeeman/3030 atomik absorpsiyon spektrometresi, HGA-600 grafit fırın ve Perkin-Elmer PR-100 kaydedici kullanılmıştır.

Işın kaynağı olarak bizmut oyuk katot lambası kullanılmıştır. Dalga boyu 223.1 nm'ye ayarlanmıştır.

Deneylerde platformsuz pirolitik kaplı grafit fırınlar ve çift oyuklu pirolitik kaplı özel platformlu (Rinsgdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0553/4) pirolitik kaplı grafit fırınlar (Rinsgdorff Werke GmbH, Bonn, Germany, RW0555/9-HD-Pyc) kullanılarak atomlaşma gerçekleştirilmiştir. Çift oyuklu platformlar normal grafit tüpten farklı olarak enjeksiyon deliği daha açık pirolitik kaplı grafit tüp içersine yerleştirilerek kullanılmıştır. Enjeksiyon deliğinin biraz daha büyük olması platformdaki sağ ve sol oyuklara örneklerin elle enjeksiyonuna olanak vermektedir. Ancak elde edilen eğrilerdeki sıcaklıklar enjeksiyon deliği daha küçük olan normal bir grafit tüpe oranla 100-200°C daha düşüktür.

Farklı bir uygulama yapılmadığı takdirde genel olarak kullanılan grafit fırın programı Tablo 1'de gösterilmiştir. Çalışmaların tümünde kurutma basamağı olarak 110°C ve 150°C olmak üzere iki adım seçilmiştir. Önatomlaşma basamağında amaca bağlı olarak sıcaklık ve süre değiştirilmiştir. Deneylerde sürükleyici gaz olarak azot gazı kullanılmıştır ve atomlaşma basamağında duruma bağlı olarak gaz akışı kesilmiştir.

Atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonlarının varlığını ispatlamak amacıyla tayin elementi tek başına ve matriks varlığında farklı atomlaşma hızlarında atomlaştırılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerde, atomlaşma basamağına ulaşma hızı olarak 0 (hipotetik olarak), 1 ve 2 saniye seçilmiştir.

Bütün çözeltiler Eppendorf marka otomatik pipet kullanılarak elle 10 µl olarak enjekte edilmiştir. Kullanılan tüm reaktifler analitik saflıktadır. 1000 ppm Bi stok çözeltisi $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck)'ın çözülmesi ile hazırlanmıştır.

Tüm çözeltilerin hazırlanması, seyreltilmesi işlemleri deneyden hemen önce destile-deiyonize su kullanılarak yapılmıştır. Modifier olarak $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ve koloidal palladyum çözeltileri kullanılmıştır.

Tablo 1. Bizmut tayini için grafit fırın programı

Basamak	Fırın sıcaklığı, °C	Süre, s		Gaz akışı, ml/dak	Okuma
		Ulaşma	Tutma		
Kurutma	110	10	15	300	-
Kurutma	150	10	15	300	-
Piroliz	Değişken	10	20	300	-
Atomlaşma	1400	0	5	0	*
Temizleme	2600	1	5	300	-
Soğutma	20	2	6	300	-

Sonuçlar ve tartışma

İlk olarak çalışılan dalga boyunda (223.1 nm) bizmutun lineer kalibrasyon grafiği çıkartılarak deneylerde uygulanacak olan bizmut miktarı tespit edildi. Deneylerde lineer bölge sınırları içersinde olan 1.5 ng bizmut miktarı çalışma miktarı olarak seçildi. Daha sonra çalışma boyunca uygulanacak olan uygun atomlaşma sıcaklığının seçimi yapıldı. 1400°C atomlaşma sıcaklığında elde edilen eğrilerin şekilleri oldukça düzgün ve keskin olduğundan bizmut tayinine etki eden nikel klorürün girişim mekanizmalarının araştırılmasında 1400°C atomlaşma sıcaklığı çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

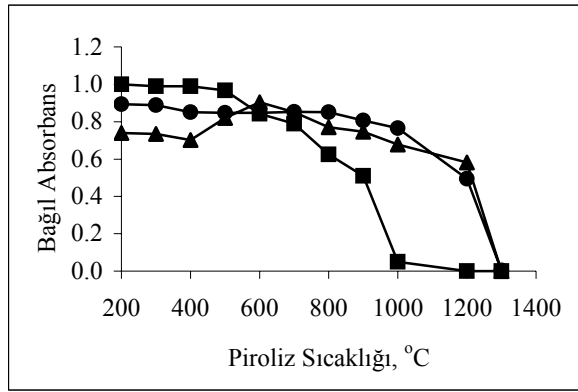
Piroliz eğrileri

1.5 ng bizmutun 10000 ng nikel klorür varlığında çift oyuklu platform kullanılarak uygulanan piroliz sıcaklığına bağlı olarak atomlaşma basamağında elde edilen bağıl absorbens değerleri Şekil 1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi matriks yokluğunda bizmut kayıpları 500 °C'den itibaren başlamakta olup 1000 °C'de fırında hiç analat kalmamaktadır. Buna karşılık, bizmut ve nikel klorür çözeltileri çift oyuklu platformun aynı oyuğuna enjekte edildiklerinde 400°C piroliz sıcaklığına kadar sıcaklıktan bağımsız %30 civarında olan girişimler 400-600 °C arasında sıcaklıkla azalmakta ve hatta 600-1300 °C arasında matriksiz bizmuttan daha büyük absorbens değerleri elde edilmektedir. Standart bizmut için 1000°C piroliz sıcaklığı uygulandığında hemen hemen zemin değere yakın absorbenslar elde edildiği halde NiCl₂ varlığında ancak 1400°C'de zemin değere inil-

mektedir. Başka bir deyişle NiCl₂ özellikle 600°C'den sonra koruyucu etki yapan bir türüne dönüşmektedir. Literatürlerde başka elementler için NiCl₂ tuzunun etkisinin incelendiği çalışmalarda nikel klorürün termal hidrolizle 600°C'de oksidine dönüştüğü ileri sürüldüğü gibi Majidi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da NiCl₂.6H₂O'nun ısıtılmasıyla sadece oksidine değil bir kısmının suyunu kaybetmesi sonucu susuz NiCl₂'e dönüştüğü ve gaz fazında NiO, NiH ve NiCl tespit edildiği, NiCl₂ gözlenmediği halde bunun da gaz fazında bulunabilecek mümkün türler arasında yer aldığı bildirilmiştir (Welz vd., 1985; Akman vd., 2005; Majidi vd., 2000). Diğer taraftan bizmut ve nikel klorür çift oyuklu platformun farklı oyuklarına enjekte edildiklerinde ise 600°C'ye kadar sıcaklıkla değişmeyen %10-15 civarındaki bastırıcı etki daha yüksek sıcaklıklarda azalmaktadır. 600-700°C aralığında NiCl₂ varlığındaki bizmut absorbens değeri standart (matriksiz) bizmut için elde edilen absorbens değeri ile aynıdır. 800-1300°C piroliz sıcaklıklarında ise NiCl₂ varlığındaki bizmut absorbens değerleri tek başına bizmut için elde edilen absorbens değerlerinden büyüktür. Bu çıkarımlara dayanılarak 600°C piroliz sıcaklığının altında gözlenen girişimlerin nedeni gaz faz birleşme reaksiyonları olabilir.

Analat ile girişim yapan tür (interferant) farklı oyuklara enjekte edildiklerinde buharlaşmadan önce birbirleriyle temas etmezler. Ancak gaz fazına geçtiklerinde birbirleriyle karşılaştıklarından dolayı oluşan girişimlerin nedeni atomlaşma basamağında gaz fazı reaksiyonları ve/veya

interferant ve onun ayrışması sonucu oluşan ürünlerinin tayin elementi atomlarını sürüklemesidir. Başka deyişle düşük sıcaklıklarda piroliz basamağında heksahidratı veya kısmen susuz NiCl_2 olarak bulunan nikel klorür tuzunun atomlaşma basamağında hızla parçalanmasıyla oluşan ürünler bizmut ile gaz fazı birleşme reaksiyonları vermekte ve/veya bizmut atomları matriksin parçalanması ile oluşan ve hızla genleşen gaz ürünler tarafından fırın dışına sürüklenmektedir. Ayrıca Welz ve diğerleri (1985, 1987) tarafından yapılan çalışmada gaz/yoğun faz reaksiyonlarının (matriksin buharlaşan türleri veya özellikle termal ayrışması sırasında oluşan gaz ürünlerle tayin elementi arasında) ayrı enjeksiyonlar için bile analatı etkilediği belirtilmiştir.



Şekil 1. 1.5 ng Bi 10000 ng NiCl_2 varlığında çift oyuklu platformda piroliz eğrileri (■) matriksiz Bi (▲) Bi ile NiCl_2 aynı oyukta (●) Bi ve NiCl_2 farklı oyuklarda

Bu tür bir reaksiyonun verimi ve oluşacak ürünün uçuculuğu sıcaklığa bağlı olacağından ayrı enjeksiyonlar için gözlenen sabit girişim oranı bastırıcı etkinin nedeninin daha çok atomlaşma basamağındaki gaz fazı birleşme reaksiyonları ve sürüklenme etkisine bağlanabileceğini; piroliz basamağındaki olası bir gaz-yoğun faz reaksiyonunu oluşabilecek uçucu bileşiklerin bastırıcı etki yaratmadığını göstermektedir. Farklı enjeksiyonlar için sabit giden ancak 600°C'den itibaren matriksiz bizmuta göre relatif olarak artan absorbanslar (matriksiz bizmut absorbanslarının azalması nedeniyle) 600°C'de oyuklardan birinde bulunan $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'nin termal hidrolizle girişim yapmayan NiO veya onun karbonla indirgenmesi sonucu elementel Ni'e dönüşmesi

şeklinde yorumlanabilir. Bunun sonucu atomlaşma basamağında gaz fazında Cl atomları ile birleşme reaksiyonu ve sürüklenme etkisi gözlenmemektedir. Ayrıca girişim yapabilecek bir miktar NiCl_2 'nin uçması (Cl'nin azalması) aynı şekilde atomlaşma basamağındaki girişimleri azaltacaktır. Ancak 600°C'den sonra diğer oyukta bulunmasına rağmen nikel klorürün (veya onun bozunma ürünlerinin) karışık enjeksiyonlara benzer şekilde bizmut için koruyucu etki yapması bizmutun matriks veya onunla ilgili türlerle herhangi bir şekilde etkileştiğini göstermektedir. Bunun için en uygun açıklamalardan biri moleküler olarak buharlaşan veya atomlaşan bizmutun piroliz basamağında veya atomlaşma basamağının başında interferant ve onun ayrışma ürünleri ile (örneğin Ni ile) reaksiyona girerek termal kararlı bir bileşik oluşturması ve bunun daha geç atomlaşması şeklinde olabilir. Bu reaksiyon doğrudan bir gaz fazı reaksiyonunu veya yoğun faz/gaz fazı reaksiyonunu gerektirir. Bunu ispatlamak için bizmutun NiCl_2 ile aynı oyukta ve farklı oyukta olması halinde çeşitli piroliz sıcaklıkları kullanılarak atomlaşma basamağındaki atomik absorpsiyon sinyalleri incelenmiştir. Bizmut ve NiCl_2 çift oyuklu platformun aynı oyuklarına enjekte edildiğinde ve 200°C piroliz sıcaklığı kullanıldığında iki ayrı atomik absorpsiyon piki görülmektedir. Bunlardan birincisi matriksiz bizmut ile aynı görünme anına (atomlaşma sıcaklığına) sahip olup diğeri epeyce gecikmiştir. Birinci pik NiCl_2 ile herhangi bir bileşik oluşturmamış veya fiziksel olarak korunmamış analatın atomlaşmasıyla ortaya çıkmış olmalıdır ve NiCl_2 'nin gaz fazı girişimlerinden etkilenmelidir. İkinci gecikmiş yayvan pik ya analat ile matriks arasında kuruma sırasında yoğun fazda ya da gaz fazındaki bizmut atomları ile yoğun fazda bulunan NiO veya onun indirgenmesinden oluşan elementel Ni arasında meydana gelen bir kararlı bileşiğin nispeten daha yüksek sıcaklıklarda ayrışması ile ortaya çıkmış olabilir. Bizmut ve nikel klorürün farklı oyuklara enjeksiyonu için de bu pikin görülmesi ikinci öneriyi kuvvetlendirmektedir. Piroliz sıcaklığı arttıkça (örneğin 800°C) başlangıçtaki pik gittikçe küçülmektedir ve ikinci pik daha keskinleşmektedir. Yüksek piroliz sıcaklıklarında (i) kararlı bileşik oluşumu daha tam olabilir (ii) NiCl_2 'nin tamamının ayrılarak

NiO (veya Ni) dönüşmesi bizmut için koruyucu etki oluşturmuş olabilir.

NiCl₂ yerine Ni(NO₃)₂ varlığında sadece bir tane düzgün bizmut atomik absorpsiyon sinyali elde edilmiştir ve bu NiCl₂ varlığındaki gecikmiş yayvan pik ile örtüşmektedir. Ni(NO₃)₂'nin en mümkün ayrışma ürünü olan NiO (veya yüksek sıcaklıklarda indirgenme ile oluşan Ni) bu geç pikten sorumludur. Dolayısıyla bu gözlem Ni(NO₃)₂ gibi NiCl₂'nin ayrışma ürününün NiO olduğunu ve bunun gecikmiş bizmut atomik absorpsiyon sinyallerinden sorumlu olduğunu ortaya koymaktadır.

Isısal olarak muamele edilen nikel klorürün bizmut ile etkileşimi

Yukarıda belirtilen nikel klorür tuzunun bizmut üzerine yapmış olduğu girişim mekanizmalarını aydınlatmak ve aynı zamanda 600 °C piroliz sıcaklığı civarında nikel klorürün NiO'e dönüştüğünü açıklamak amacıyla bir seri deney yapıldı. Bunlardan bir tanesinde önce nikel klorür platformun oyuklarından birine enjekte edildi, daha sonra grafit fırın programı çalıştırılarak çeşitli piroliz sıcaklıklarında muamele edildikten sonra atomlaşma basamağına geçmeden sıcaklık programı durduruldu. Isısal olarak muamele edilen NiCl₂ ile aynı oyuğa veya başka bir deney serisinde diğer oyuğa bizmut enjekte edildi ve 200°C piroliz sıcaklığı uygulanarak atomlaştırıldı (Tablo 2). 600°C piroliz sıcaklığına kadar demir ile nikel klorürün hem platformun aynı oyuğa hem de farklı oyuklarına enjeksiyonlarında Şekil 1'deki değerlerle tamamen uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Piroliz sıcaklığı 600 °C ve üzeri olduğunda ise nikel klorür varlığında demirin tek başına enjeksiyonunda 200 °C piroliz sıcaklığı uygulandığında atomlaşma basamağında elde edilen absorban değerleri bulunmuştur. Bu bulunan sonuçlar NiCl₂'nin artan sıcaklıkla ve özellikle 600°C'nin üzerinde girişim yapmayan bir türüne dönüştüğünü ve/veya girişim yapan türünün ortamdaki uzaklaştığını açıkça göstermektedir. Hatta 600 °C'nin üzerinde muamele edildikten sonra bizmut ile aynı oyukta bulunması halinde NiCl₂ (daha doğrusu NiCl₂'nin ısısal olarak oluşturduğu NiO veya metalik Ni) atomlaşma

verimini artıran etki yapmaktadır. Çünkü aynı sıcaklıkta (200 °C'de) piroliz edilen standart bizmuta göre biraz daha yüksek (%5'ten az) absorbanlar elde edilmiştir. Sonuç olarak elde edilen veriler önerilen mekanizmayı destekler mahiyettedir. Buna göre 600 °C ve üzerinde ısısal olarak muamele edilen nikel klorür üzerine enjekte edilen ve 200 °C'de piroliz edilen bizmut bu kademede uzaklaşmaz ve doğrudan atomlaşma basamağında atomlaştığında ya gaz fazında nikel ile reaksiyona girerek kararlı bileşik oluşturur veya matriks yüzeyinde tutulur. Diğer bir ihtimal susuz NiCl₂'nin 600°C ve üzerinde kısmen buharlaştıktan sonra diğer oyukta indirgenerek tekrar yoğun faza geçmesidir. Böylece diğer oyuğa daha sonra enjekte edilen bizmut için koruyucu rol oynar. Bu durum aynı zamanda farklı oyuklara enjeksiyonlar için piroliz basamağında 600°C'den daha yüksek sıcaklıklar kullanıldığında niçin başlangıçta erken pikin ortadan kalktığını ve tek gecikmiş pik elde edildiğini; diğer oyuktan atomlaşan bizmut için en azından küçük bir pikin dahi gözlenmemesini açıklayabilmektedir. Diğer oyukta yoğunlaşan interferant türleri bizmut ile etkileşerek atomlaşmasının gecikmesi sağlanmaktadır. Böylece bizmut kayıpları engellenmiş olur.

Kısaca farklı oyuklara enjeksiyonlar için gözlenen gecikmiş pikler atomlaşma basamağında oluşan kararlı bileşik oluşumuna veya bizmut atomlarının matriks yüzeyinde fiziksel olarak alıkonmasına bağlanabilir. Ancak 200°C'de bile matriks ile aynı veya farklı oyuklarda bulunması halinde matriksiz bizmut ile aynı görünme süresindeki normal piklerin yanında gecikmiş piklerin elde edilmesi bizmut ile NiCl₂ arasında etkileşimin en azından bir kısmının atomlaşma basamağında cereyan ettiğini ortaya koymaktadır.

Piroliz süresi ve ısıtma hızının nikel klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

Bu aşamada piroliz basamağında kullanılan farklı ısıtma hızlarının ve piroliz sürelerinin etkisi incelenmiştir (Tablo 3). Tablodan da görüleceği üzere 200°C piroliz sıcaklığında ısıtma süresi (veya hızı) sabit kalmak şartıyla piroliz süresi artırıldığında girişimlerde büyük bir artış gözlenmemiştir. Bu sonuçlar da girişimlerin

Tablo 2. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş 10000 ng NiCl₂ üzerine veya farklı oyuğa enjekte edilen 1.5 ng Bi'un 200°C piroliz sıcaklığı kullanılarak 1400°C atomlaşma sıcaklığında elde edilen bağıl absorbens değerleri

Örnek	Piroliz Sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Matriksiz Bi	1.00	0.99	0.83	0.64
NiCl ₂ (ön muamele)+Bi ^a	0.74	0.70	1.02	1.04
NiCl ₂ (ön muamele)+Bi ^b	0.87	0.88	1.05	1.01

^aBi ve NiCl₂ platformun aynı oyuğunda ^bBi ve NiCl₂ platformun farklı oyuklarında

nedeninin gaz faz birleşme reaksiyonları olduğunu ve oluşan uçucu bileşiğin fırından uzaklaşmasının daha çok atomlaşma basamağında olduğunu açıklamaya yardımcı olmaktadır.

Atomlaşma basamağındaki sıcaklığın ve ısıtma hızının nikel klorürün bizmut üzerine yaptığı girişime etkisi

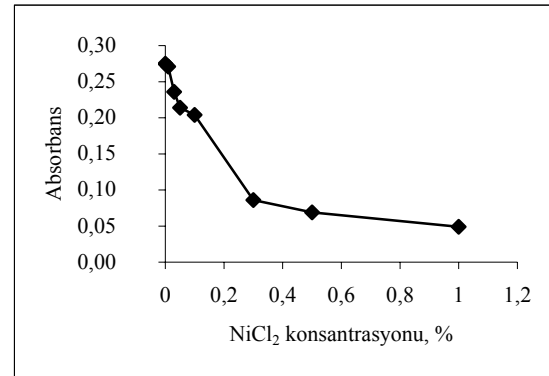
Atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızının girişim mekanizmalarından gaz faz reaksiyonunun mu yoksa sürüklenmenin mi daha etkin olduğunu açıklamadaki rolü büyüktür. Düşük atomlaşma sıcaklığı ve ısıtma hızlarında daha az analat sürüklenirken gaz faz reaksiyonu artar. NiCl₂ tuzunun Bi üzerine yapmış olduğu girişimde gaz fazı ve sürüklenme mekanizmalarından bir tanesinin varlığını belirlemek amacıyla yapılan deneyde, atomlaşma sıcaklığındaki ve ısıtma hızındaki artışın nikel klorür varlığında bizmut absorbens değerlerinde belirgin bir şekilde artmaya neden olduğu gözlenmiştir (Tablo 4 ve Tablo 5).

Bulunan bu sonuçlar atomlaşma basamağında en azından gaz faz birleşme reaksiyonunun varlığı kanıtlanmaktadır. Bu çıkarım sürüklemenin

olmadığı anlamına gelmez. Sadece sürüklenme olsa bile bu deney serisinin değişkenleri gaz faz reaksiyonuna daha duyarlıdır. Çünkü söz konusu iki mekanizma incelenen deney parametrelerine karşı birbirine zıt davranışlarda bulunacağından bu deney serisi ile sadece bir tanesinin varlığı gösterilebilir.

Nikel klorür konsantrasyonunun bizmut üzerine yapılan girişime etkisi

Şekil 2'de farklı konsantrasyonlardaki NiCl₂ tuzunun bizmut üzerine etkisi görülmektedir.



Şekil 2. Nikel klorür konsantrasyonunun bizmut absorbens değerleri üzerine etkisi

Tablo 3. Piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızlarında ve piroliz sürelerinde matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1.5 ng bağıl absorbens değerleri ($T_{\text{piroliz}}=200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Örnek	Piroliz sıcaklığına ulaşma zamanı+Piroliz süresi, s				
	5+10	5+30	5+50	20+10	20+50
Matriksiz Bi	1.00 ^a	1.00 ^a	1.00 ^a	1.00 ^a	1.00 ^a
Bi ve NiCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0.68	0.65	0.61	0.69	0.63

^aBağıl absorbenslar her piroliz sıcaklığına ulaşma zamanı ve süresi için matriksiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Tablo 4. Farklı atomlaşma basamağı sıcaklıklarında matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1.5 ng Bi'un piroliz elde edilen bağlı absorbens değerleri (T_{piroliz}=200°C)

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığı, °C		
	1400	1800	2000
Matriksiz Bi	1.00 ^a	1.00 ^a	1.00 ^a
Bi ve NiCl ₂ platformun aynı oyuğunda	0.74	0.94	1.00

^aBağlı absorbensler her atomlaşma sıcaklığında matriksiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Tablo 5. Atomlaşma basamağındaki farklı ısıtma hızlarında matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1.5 ng Bi'un 200°C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000°C atomlaşma sıcaklığında bağlı absorbens değerleri

Örnek	Atomlaşma Sıcaklığına Ulaşma Zamanı, s		
	0	1	2
Matriksiz Bi	1.00 ^a	1.00 ^a	1.00 ^a
Bi ve NiCl ₂ platformun aynı oyuğunda	1.00	0.52	0.42

^aBağlı absorbensler her atomlaşma sıcaklığına ulaşma zamanı için matriksiz bizmut değerlerine göre ayrı olarak hesaplanmıştır

Şekil 2'den de anlaşılacağı üzere nikel klorür konsantrasyonu arttıkça girişim etkisi de artmakta %1 NiCl₂ varlığında bizmut için hiçbir atomik absorpsiyon değeri elde edilmemektedir. Eğer girişimin nedeni sadece yoğun faz uçucu (veya bunun tersine hiç ayrılmayan) bir bileşik oluşumu olsaydı artan NiCl₂ konsantrasyonu ile girişimin belirli bir yere kadar artması daha yüksek konsantrasyonlarda sabit kalması gerekirdi. Oysaki şekilden görüleceği üzere girişimin NiCl₂ konsantrasyonu ile orantılı olarak artması atomlaşma basamağında gaz fazı birleşme reaksiyonu ve/veya sürüklenme etkisinin varlığını açıkça ortaya koymaktadır.

Modifier etkisi

Bizmut tayininde nikel klorürün neden olduğu girişimin azaltılmasında veya yok edilmesinde

modifier olarak seçilen Ni(NO₃)₂, Zr(NO₃)₄, Pd(NO₃)₂ ve kolloidal palladyumun etkisi incelenmiştir. Modifierlerin etkisi kullanılan modifier miktarına ve grafit fırın programındaki atomlaşma sıcaklığına bağlıdır. Bu nedenle modifierlerin etki mekanizmalarının araştırılmasında grafit fırın programı tekrar optimize edilmiştir ve bu optimizasyon sonucunda 2000°C atomlaşma basamağı sıcaklığının en uygun sıcaklık olduğu bulunmuştur. Diğer bir parametre olan uygun modifier miktarı araştırıldığında ise 5000 ng metal içeren modifierin çalışma miktarı olarak optimum bir değer olduğu gözlenmiştir. Elde edilen deney sonuçlarına göre modifier olarak Zr(NO₃)₄ kullanıldığında bizmut 900°C piroliz sıcaklığına kadar hiçbir kayıp olmadan ısıtılabilirken modifier olarak Pd(NO₃)₂ kullanıldığında bu sıcaklık 1000°C'ye çıkmaktadır. Ni(NO₃)₂ ve kolloidal Pd kullanıldığında ise bu sıcaklık 1200°C'ye kadar yükselmektedir.

Modifier etki mekanizmasını daha detaylı olarak incelemek için modifier olarak kolloidal palladyum seçilerek yapılan bir seri deneyde,

- Platformun aynı oyuğuna (Bi+kolloidal Pd)
- Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna kolloidal Pd
- Platformun oyuklarından birine (Bi+NiCl₂), diğer oyuğuna kolloidal Pd
- Platformun oyuklarından birine (Bi+kolloidal Pd), diğer oyuğuna NiCl₂
- Platformun oyuklarından birine Bi, diğer oyuğuna (NiCl₂+kolloidal Pd)
- Platformun oyuğuna (Bi+NiCl₂+kolloidal Pd) enjekte edilmiş ve 200°C piroliz sıcaklıkları uygulanarak grafit fırın programı çalıştırılmıştır.

(iii) hariç diğer bütün durumlarda herhangi bir girişim etkisine rastlanmamıştır. Bu sonuca dayanılarak kolloidal palladyumun hem analat için modifier hem de matriks için modifier olduğu söylenebilir. Platformun bir oyuğuna bizmut, diğer oyuğuna ise kolloidal Pd enjekte edildiğinde herhangi bir şekilde analat ile modifier etkileşmekte ve analat korunmaktadır. Burada modifier yoğun fazda iken analat gaz fazındadır. Analat ile modifier arasında bu tip etkileşimlerin olabildiğine literatürlerde rastlanmaktadır (Akman vd., 2005). Fakat NiCl₂ ile Bi aynı platformda olduğunda bu durum

Tablo 6. Farklı sıcaklıklarda ısısal olarak muamele edilmiş matriksiz ve 10000 ng NiCl₂ varlığında 1.5 ng Bi üzerine kolloidal Pd'un enjeksiyonu sonucu 200°C piroliz sıcaklığı kullanılarak 2000°C atomlaşma sıcaklığında elde edilen Bi bağıl absorban değerleri

Örnek	Piroliz sıcaklığı, °C			
	200	400	600	800
Bi+Koloidal Pd	1.00	1.00	0.99	1.00
Bi (ön muamele)+ Koloidal Pd	1.00	0.98	0.85	0.60
Bi+NiCl ₂ (ön muamele)+ Koloidal Pd	1.00	0.97	0.97	0.95

söz konusu değildir. Çünkü diğer oyukta bulunan kolloidal Pd bizmut ile nikel klorür arasında oluşan uçucu bileşik oluşumunu engelleyememektedir. Bu nedenle de girişimler devam etmektedir.

Diğer bir deney serisinde ise bizmut ve nikel klorür platformun oyuklarından birine enjekte edilerek farklı piroliz sıcaklıklarında ısısal olarak muamele edildi ve grafit fırın programı durduruldu. Bu sayede ön atomlaşma sırasında oluşabilecek termal olarak kararlı bir bileşik oluşumuna, uçucu bileşik oluşumuna ve/veya tayin elementinin mikrokristaller içerisinde hapsolmesine ve aynı zamanda oluşan bu ürünlerin piroliz basamağında fırından uzaklaşmasına izin verilmiş oldu. Daha sonra ısısal muamele edilen (Bi+NiCl₂) karışımının üzerine kolloidal Pd enjekte edilerek ve 200°C piroliz sıcaklığı kullanılarak atomlaştırılma yapıldı. Böylece piroliz basamağında yoğun faz girişimlerine izin verilirken atomlaşma basamağında oluşan gaz faz girişimleri elimine edilmiş oldu. Deneyden elde edilen sonuçlar Tablo 6'da görülmektedir. Tablodan görüleceği gibi modifier olarak kolloidal palladyum kullanıldığında NiCl₂ varlığında elde edilen bizmut bağıl absorban değerleri matriksiz bizmut için elde edilen değerlere oldukça yakındır.

Bu sonuç bize açıkça yoğun faz girişimlerinin olmadığını ve oluşan uçucu bileşiğin yalnızca atomlaşma basamağında fırını terk ettiğini göstermektedir.

Kaynaklar

Akman, S., Welz, B. ve Tokman, N., (2005). Investigation of interference mechanisms of nickel

chloride on copper determination and of colloidal palladium as modifier in electrothermal atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform, *Spectrochimica Acta Part B*, **60**, 1349-1356.

Akman, S., Genç, Ö. ve Bektaş, S., (1991). Investigation of the atomization mechanisms of copper, iridium and manganese in graphite furnaces atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **46**, 1829-1839.

Bryne, J.P., Lamoureux, M.M., Chakrabarti, C.L., Ly, T., Gregoire, D.C., (1993). Mechanism of chloride interferences in graphite furnace atomizer investigated by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **8**, 599-609.

Döner, G. ve Akman, S., (1994). Effect of cobalt chloride on the atomization of zinc in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **9**, 333-336.

Mahmood, T.M. ve Jackson, K.W., (1996). Wall to platform migration in electrothermal atomic absorption spectrometry part 1. investigation of the mechanism of chloride interference on thallium, *Spectrochimica Acta Part B*, **51**, 1155-1162.

Majidi, V., Xu, N. ve Smith, R.G., (2000). Electrothermal vaporization. Part 1: Gas phase chemistry, *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, 3-35.

Majidi, V., Smith, R.G., Xu, N., McMahon, M.W. ve Bossio, R., (2000). Electrothermal vaporization. Part 2: Surface Chemistry, *Spectrochimica Acta Part B*, **55**, 1787-1822.

Slavin, W., Carnick, G.R. ve Manning, D.C., (1984). Chloride interferences in graphite furnaces absorption spectrometry, *Analytical Chemistry*, **56**, 163-168.

Welz, B., Akman, S. ve Schlemmer, G., (1985). Investigation of interferences in graphite furnaces atomic absorption spectrometry using a dual

cavity platform. Part 1. influence of nickel chloride on the determination of antimony, *Analyst B*, **110**, 459-465.

Welz, B., Akman, S. ve Schlemmer, G., (1987). Investigation of interferences in graphite furnaces

atomic absorption spectrometry using a dual cavity platform. Part 2. influence of sodium chloride and nickel chloride on the atomization of lead, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **2**, 793-799.